

1 / 1 DWPX - ©Derwent

AN - 1999-359384 [31]

XA - C1999-106516

TI - Polymerizable composite material for use in dental fillings

DC - A12 A25 A96 B06 D21 L02

PA - (IVOC-) IVOCLAR AG

IN - FISCHER UK; GRABHER K; HOELAND W; MOSZNER N; RHEINBERGER V;  
RUMPHORST A; SALZ U; SCHWEIGER M

NP - 4

NC - 26

PN - EP-923925 A2 19990623 DW1999-31 A61K-006/083 Ger 14p \*  
AP: 1998EP-0250426 19981204  
DSR: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL  
PT RO SE SI

DE19757645 A1 19990624 DW1999-31 C08K-003/40  
AP: 1997DE-1057645 19971215

JP11268929 A 19991005 DW1999-53 C03C-008/16 14p  
AP: 1998JP-0356805 19981215

JP3026966 B2 20000327 DW2000-20 C03C-008/16 12p  
FD: Previous Publ. JP11268929  
AP: 1998JP-0356805 19981215

PR - 1997DE-1057645 19971215

IC - A61K-006/083 C03C-008/16 C08K-003/40 A61K-006/02 A61K-006/027  
C03C-003/112 C08L-033/04

AB - EP-923925 A  
NOVELTY - A polymerizable composite material for use in dental fillings comprises hydrophilic monomers and a transparent glass with a relatively high calcium and fluoride content.  
DETAILED DESCRIPTION - A polymerizable composite material is claimed, comprising (a) one or more monomers and (b) one or more transparent glasses with a relatively high calcium and fluoride ion content, which contains the following: 24.0 - 56.0 wt. % SiO<sub>2</sub>, 26.0 - 57.0 wt. % CaO and 4.0 - 14.0 wt. % F.  
USE - This is for use as a fluoride-releasing dental material for filling cavities (claimed).  
ADVANTAGE - Known fluoride-releasing dental materials based on polymers and glass ionomer cement tend to show too high a degree of ion release, leading to a loss of mechanical strength on prolonged contact with water. Other such compositions (see EP449399) are very opaque, giving the material an unnatural appearance, especially when used for deep fillings, and preventing light-induced hardening. The filling material of the invention releases high levels of calcium and fluoride ion, is fully hardenable in the presence of light and has a high degree of translucence, giving an aesthetically pleasing appearance.  
(Dwg.0/0)

MC - CPI: A12-V02B B04-C03B B05-A01B B05-A03A B14-N06 D08-A01 L02-G03A

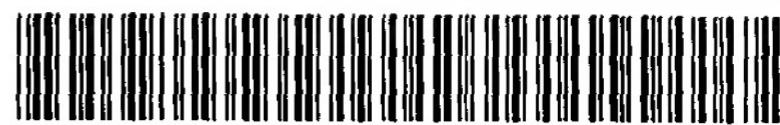
UP - 1999-31

UE - 1999-31; 1999-53; 2000-20

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 923 925 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
23.06.1999 Patentblatt 1999/25

(51) Int Cl<sup>6</sup>: A61K 6/083

(21) Anmeldenummer: 98250426.8

(22) Anmelddatum: 04.12.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 15.12.1997 DE 19757645

(71) Anmelder: IVOCLAR AG  
9494 Schaan (LI)

(72) Erfinder:

- Rheinberger, Volker, Dr.  
9490 Vaduz (LI)
- Salz, Ulrich, Dr.  
88131 Lindau (DE)

- Höland, Wolfram, Prof. Dr.  
9494 Schaan (LI)
- Rumphorst, André Dr.  
9490 Vaduz (LI)
- Grabher, Kurt  
6800 Feldkirch (AT)
- Fischer, Urs Karl  
9320 Arbon (CH)
- Schueler, Marcel Dipl.-Ing.  
7000 Chur (CH)
- Moszner, Norbert Prof. Dr.  
9492 Eschen (LI)

(74) Vertreter: UEXKÜLL & STOLBERG  
Patentanwälte  
Beselerstrasse 4  
22607 Hamburg (DE)

### (54) Polymerisierbares Kompositmaterial

(57) Es wird ein Kompositmaterial beschrieben, welches polymerisierbare Monomere sowie ein spezielles transparentes Glas mit hoher Calcium- und Fluorio-

nen-Freisetzung aufweist und aufgrund dieser Freisetzung Eigenschaft sowie insbesondere seiner optischen Eigenschaften als Restaurationsmaterial in der Zahnheilkunde eingesetzt werden kann.

EP 0 923 925 A2

## B e s c h r i b u n g

- [0001] Die Erfindung betrifft polymerisierbares Kompositmaterial, welches ein spezielles transparentes Glas mit hoher Calcium- und Fluorionenabgabe enthält. Das Kompositmaterial ist aufgrund seiner vorteilhaften Eigenschaften insbesondere als Dentalmaterial einsetzbar.
- [0002] In der Zahnheilkunde besteht nach wie vor ein großes Bedürfnis, die nach Einsatz von dentalem Restaurationsmaterial, wie z.B. eines Füllungskomposites, häufig auftretende Sekundärkaries zu verhindern. Aus diesem Grunde sind in den letzten Jahren auch Füllungskomposite untersucht worden, die in der Mundhöhle Ionen, wie z.B. Fluor-, Calcium- oder Hydroxyl-Ionen freisetzen können. Diese Ionen sind vorteilhaft, da von ihnen eine remineralisierende, bioaktive bzw. kariostatische Wirkung ausgeht.
- [0003] Restorative Dentalmaterialien, die durch Gehalt an Fluoridquellen, wie speziellen Chlorhexidin-Fluorid-Verbindungen, eine karieshemmende Wirkung entfalten, sind z.B. aus U. Salz, Phillip Journal 14 (1997) 296 bekannt.
- [0004] Weitere Beispiele für ionenfreisetzende Füllungsmaterialien sind Glasionomerzemente oder Kompomere, deren organische Matrix stets aus Monomeren, Oligomeren oder Polymeren mit Carboxylgruppen aufgebaut ist (vgl. u. a.: A.D. Wilson, J.W. McLean, Glass Ionomer Cement, Quintessence Publishers, Chicago, 1988; J. Nicholson, M. Anstice, Trends Polym. Sci. 2 (1994) 272; R. Hickel, L. Kremers, C. Haffner, Quintessenz 47 (1996) 1581).
- [0005] Diese Füllungsmaterialien zeigen zwar einen hohen Grad an Ionenfreisetzung, bei ihnen tritt jedoch nach längerem Kontakt mit Wasser eine deutliche Abnahme der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Festigkeit, auf.
- [0006] Weiter ist aus der EP-B-449 399 ein dentales Kompositmaterial bekannt, welches als Unterfüllungsmaterial oder als Zement eingesetzt wird. Das Kompositmaterial enthält neben üblichen (Meth)acrylaten ein spezielles Glas, welches Calcium- und Hydroxyl-Ionen freisetzt. Das Glas hat jedoch eine zu hohe Opazität, so daß es dem Kompositmaterial ein unnatürlich totes Aussehen verleiht und daher nicht im Bereich ästhetisch anspruchsvoller Restaurierungen eingesetzt werden kann. Die geringe Transluzenz behindert zudem eine Lichthärtung des Kompositmaterials, so daß eine gerade bei Füllungsmaterialien für tiefe Kavitäten erforderliche hohe Durchhärtungstiefe nicht erzielt werden kann. Schließlich enthält das Glas auch nur sehr geringe Mengen an Fluor, welches von ggf. als Flußmittel eingesetztem Kryolith, NaF oder KF stammen kann.
- [0007] Der Erfindung liegt demgemäß die Aufgabe zugrunde, ein polymerisierbares Kompositmaterial zur Verfügung zu stellen, welches neben einer hohen Calciumionenabgabe auch eine hohe Fluorionen-abgabe bei Kontakt mit Wasser zeigt, durch Licht selbst in tiefen Schichten vollständig ausgehärtet wird und eine hohe Transluzenz aufweist, die seinen Einsatz als Werkstoff für ästhetisch ansprechende Dentalrestaurierungen ermöglicht.
- [0008] Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch das polymerisierbare Kompositmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 9 gelöst. Die Erfindung betrifft ebenfalls das transparente Glas gemäß Anspruch 10 sowie die Verwendung des Kompositmaterials nach den Ansprüchen 11 und 12.
- [0009] Das erfindungsgemäß polymerisierbare Kompositmaterial zeichnet sich dadurch aus, daß es

- (a) mindestens ein polymerisierbares Monomer und  
 (b) mindestens ein transparentes Glas mit hoher Calcium- und Fluorionenabgabe aufweist, welches die folgenden Komponenten enthält:

Komponente	Gew.-%
SiO <sub>2</sub>	24,0 bis 56,0
CaO	26,0 bis 57,0
F	4,0 bis 14,0

- [0010] Das erfindungsgemäß eingesetzte Glas enthält bevorzugt zusätzlich mindestens eine der folgenden Komponenten

Komponente	Gew.-%
Na <sub>2</sub> O	1,0 bis 9,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0 bis 14,0
MgO	1,0 bis 14,0

(fortgesetzt)

5

Komponente	Gew.-%
SrO	1,0 bis 12,0
ZnO	1,0 bis 7,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 bis 5,0
ZrO <sub>2</sub>	0,5 bis 4,0.

- 10 [0011] Für die einzelnen Komponenten des Glases existieren bevorzugte Mengenbereiche. Diese können unabhängig voneinander gewählt werden und sind wie folgt

15

Komponente	Gew.-%
SiO <sub>2</sub>	30,0 bis 54,0, insbesondere 36,0 bis 54,0
CaO	32,0 bis 50,0
F	5,0 bis 12,0
Na <sub>2</sub> O	1,0 bis 8,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0 bis 12,0
MgO	1,0 bis 10,0
SrO	1,0 bis 10,0
ZnO	1,0 bis 5,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 bis 4,0
ZrO <sub>2</sub>	0,5 bis 4,0.

20

25

- [0012] Besonders bevorzugte Mengenbereiche der Komponenten des Glases, die unabhängig voneinander gewählt werden können, sind wie folgt

30

35

40

Komponente	Gew.-%
SiO <sub>2</sub>	45,0 bis 54,0
CaO	35,0 bis 50,0
F	6,0 bis 12,0
Na <sub>2</sub> O	4,0 bis 7,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0 bis 12,0
MgO	1,0 bis 10,0
SrO	1,0 bis 10,0
ZnO	1,0 bis 5,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 bis 4,0
ZrO <sub>2</sub>	0,5 bis 4,0.

45

50

55

- [0013] Alle vorstehend sowie im folgenden in der Beschreibung und in den Ansprüchen angegebenen Mengen der Komponenten des Glases sind als Werte zu verstehen, die wie folgt erhalten wurden: Die Mengen der Oxide wurden durch quantitative Bestimmung der entsprechenden Kationen, d.h. Si, Ca, Na, B, Mg, Sr, Zn, Al und Zr, mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse und Umrechnung der erhaltenen Werte in die Mengen an den jeweiligen Oxiden ermittelt. Somit wird von dem Gehalt eines Kations auf den Gehalt des entsprechenden Oxides geschlossen. Demgegenüber wird die Menge an F direkt mittels einer für Fluoridionen selektiven Elektrode bestimmt, nachdem das Glas einem Soda-Potasche-Aufschluß unterzogen worden war.

- [0014] Infolge der hohen F-Gehalte der Gläser enthalten sie in merklichem Ausmaß Fluoride, wie z.B. CaF<sub>2</sub>. Daher sind die aus den Kationengehalten errechneten Oxidgehalte und demnach der Absolutgehalt des Glases an Sauerstoff zu hoch, und die Summe der Komponentenmenge überschreitet 100 %. Der über 100 % hinausgehende Anteil wird daher üblicherweise als sogenannter "fluoräquivalenter Sauerstoff" ausgewiesen. Dies ist für fluoridhaltige silikatische Gläser üblich und wird z.B. in J. Lange "Rohstoffe der Glasindustrie", Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart (1993), S. 221-223, ausführlich beschrieben.

- [0015] Es ist in der Glasherstellung allgemein üblich, Fluoride in geringen Mengen als Flußmittel zuzusetzen, um das Schmelzverhalten des jeweiligen Glases zu verbessern. Dies ist auch, wie einleitend beschrieben, bei Gläsern für konventionelle Dentalwerkstoffe bekannt. Durch diese geringen Anteile an Fluor wird jedoch die Gesamtstruktur der Gläser nicht wesentlich verändert.
- 5 [0016] Demgegenüber ist in dem erfindungsgemäß eingesetzten transparenten Glas ein hoher Fluoranteil von mindestens 4,0 Gew.% eingebaut, der die Grundstruktur des Glases wesentlich gegenüber entsprechenden Gläsern verändert, die frei von Fluor sind oder nur geringe Fluorgehalte infolge eingesetzten Flußmittels haben.
- 10 [0017] Durch diesen hohen Anteil an Fluor und den gleichzeitigen Einbau von weiteren Netzwerkwandlerionen, wie z.B. Ca<sup>2+</sup> oder Na<sup>+</sup>, erfolgt ein starker Abbau der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder-Netzwerkstruktur des Glases. Es entsteht eine Glasstruktur, die mit der klassischen Netzwerktheorie nicht mehr zu erklären ist. Die Glasstruktur nähert sich einer neuen Glasstruktur an, die als "Invertglassstruktur" bezeichnet wird. Unter einem Invertglas versteht man ein Glas, das weniger als 50 Mol-% Netzwerkbildneranteil hat.
- 15 [0018] Infolge der geänderten Struktur verändert sich vor allem der Brechungsindex des Glases, und es ist überraschenderweise auch eine Fluorionenabgabe bei gleichzeitiger Calciumionenabgabe aus dem Glas möglich. Bei Einsatz des Kompositmaterials im Dentalbereich kann somit in der Mundhöhle durch die Calciumionen zusammen mit Carbonat im Speichel die gewünschte alkalische Wirkung und durch die Fluorionen deren bekannte remineralisierende Wirkung hervorgerufen werden. Auch Calciumionen fördern den Remineralisierungsprozeß.
- 20 [0019] Weiter bewirkt der hohe Fluoridanteil des Glases eine starke Absenkung von dessen Brechungsindex auf Werte von unter 1,60 und bevorzugt unter 1,56. Die durch Härtung des polymerisierbaren Monomers entstehende organische Matrix des Kompositmaterials hat einen sehr ähnlichen Brechungsindex, weshalb das gesamte Kompositmaterial ebenfalls transluzent oder sogar transparent sein kann. Dies ist von besonderem Vorteil, wenn das Kompositmaterial für die Herstellung von sichtbaren Dentalrestaurationen eingesetzt wird, die naturgemäß ähnliche optische Eigenschaften wie transluzentes natürliches Dentalmaterial haben sollen.
- 25 [0020] Zur Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten transparenten Glases werden entsprechende Rohstoffe, insbesondere Oxide, Carbonate und Fluoride, gemischt und bei Temperaturen von insbesondere 1000 bis 1600 °C zu einem Glas erschmolzen. Die entstehende Glasschmelze wird dann durch Eingießen in Wasser abgeschreckt. Die erhaltene transparente Glasfritte wird gemahlen und getrocknet und kann dann mit polymerisierbarem Monomer zu dem erfindungsgemäßen polymerisierbaren Kompositmaterial kombiniert werden.
- 30 [0021] Üblicherweise wird das Glas als Pulver eingesetzt, wobei die mittlere Größe der Teilchen in der Regel 1 bis 100 µm und bevorzugt 10 bis 30 µm, bezogen auf die Teilchenanzahl, beträgt.
- 35 [0022] Neben dem Glas kann das Kompositmaterial auch noch übliche Füllstoffkomponenten enthalten, wie z.B. amorphe kugelförmige Materialien auf Basis von Mischoxiden aus SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> und/oder TiO<sub>2</sub>, mikrofeine Füllstoffe, wie pyrogene Kieselsäure oder Fällungskieselsäure, sowie Makro- oder Minifüllstoffe, wie Quarz-, Glaskeramik- oder Glaspulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,01 bis 5 µm und schließlich röntgenopake Füllstoffe wie Ytterbiumtrifluorid.
- 40 [0023] Auch der Einsatz von weiteren Gläsern, die Ionen freisetzen und z.B. für die Herstellung von Glasionomerzementen bekannt sind, ist möglich. Dabei handelt es sich um Glaspulver von üblichen Fluoroaluminosilikatgläsern einer mittleren Teilchengröße von ca. 0,05 bis 15 µm, die als Hauptbestandteile Siliciumoxid, Aluminiumoxid und Calciumoxid enthalten (vgl. A.D. Wilson, J.W. McLean, Glasionomerzement, Quintessenz Verlags-GmbH 1988, Berlin, Seiten 21 ff.).
- 45 [0024] Das transparente Glas sowie die ggf. vorhandenen weiteren anorganischen Bestandteile des Kompositmaterials können in üblicher Weise silanisiert werden, um den Verbund zwischen ihnen und der organischen Matrix zu verbessern. Als Haftvermittler eignet sich z.B. 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxsilan.
- 50 [0025] Neben dem oben beschriebenen speziellen transparenten Glas mit hoher Calcium- und Fluorionenabgabe enthält das erfindungsgemäße polymerisierbare Kompositmaterial zudem mindestens ein polymerisierbares Monomer. Geeignete Monomere sind die Monomere selbst, daraus hergestellte polymerisierbare Präpolymere sowie Mischungen von diesen. Insbesondere eignen sich als Monomere monofunktionelle oder polyfunktionelle (Meth)acrylate, die alleine oder in Mischungen eingesetzt werden können. Als Beispiele für diese Verbindungen kommen Methylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, Butandioldimethacrylat, Hexandioldimethacrylat, Decandioldimethacrylat, Dodecandioldimethacrylat, Bisphenol-A-dimethacrylat, Trimethylolpropan-trimethacrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-dimethacrylat, aber auch Bis-GMA (2,2-bis-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)-phenylpropan) sowie die Reaktionsprodukte aus Isocyanaten, insbesondere Di- und/oder Triisocyanaten und OH-gruppenhaltigen Methacrylaten, und die entsprechenden Acrylate aller obigen Verbindungen in Frage. Beispiele für Reaktionsprodukte von Isocyanaten sind die Umsetzungsprodukte von 1 Mol Hexamethylendiisocyanat mit 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat, von 1 Mol (Tri(6-isocyanatoethyl)biuret mit 3 Mol Hydroxyethylmethacrylat und von 1 Mol Trimethylhexamethylendiisocyanat mit 2 Mol Hydroxyethylmethacrylat, die auch als Urethandimethacrylate bezeichnet werden.
- 55 [0026] Besonders bevorzugt wird als polymerisierbares Monomer ein Mischung von

- (i) mindestens einem nicht-aciden, nicht-ionischen, hydrophilen Vernetzermonomer und
- (ii) mindestens einem nicht-aciden, nicht-ionischen, hydrophilen Verdünnungsmonomer mit einer Viskosität von kleiner als 1 Pas

5

verwendet.

[0027] Als Vernetzermonomere werden solche Monomere bezeichnet, die mindestens zwei, vorzugsweise 2 bis 4 polymerisationsfähige Gruppen pro Monomermolekül enthalten.

[0028] Die Vernetzer- und die Verdünnungsmonomere sind hydrophil, d.h. sie sind zu hydrophilen Wechselwirkungen mit dem Glas in der Lage. Bevorzugt sind Monomere, die eine oder mehrere, vorzugsweise 1 bis 2 Urethan- und/oder OH-Gruppen, vorzugsweise OH-Gruppen enthalten. Es wurde außerdem gefunden, daß diese Gruppen den Ionentransport bzw. die Ionenabgabe aus dem Glas fördern.

[0029] Unter nicht-aciden Verbindungen werden Monomere verstanden, die keine stark aciden Gruppen wie Carboxyl-, Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Phosphinsäure- oder Sulfonsäuregruppen tragen und die vorzugsweise auch keine schwach aciden Gruppen wie phenolische OH-Gruppen, SH-Gruppen oder CH-acide Gruppen wie β-Diketon- oder β-Diketoestergruppen enthalten.

[0030] Nicht-ionisch im Sinne dieser Erfindung sind Monomere, die keine ionischen Gruppen wie kationische Ammonium- oder Sulfoniumgruppen bzw. anionische Säurerestgruppen der oben genannten stark aciden Gruppen enthalten.

[0031] Bevorzugte Vernetzermonomere sind 2,2-Bis-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)-phenylpropan) (Bis-GMA), d.h. das Umsetzungsprodukt von Glycidymethacrylat und Bisphenol-A (OH-gruppenhaltig), und 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16 -diyl-dimethacrylat (UDMA), d.h. das Urethandimethacrylat aus 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und 1 Mol 2-2,4-Trimethylhexamethylene-diisocyanat (urethangruppenhaltig). Darüber hinaus sind Umsetzungsprodukte von Glycidymethacrylat mit anderen Bisphenolen, wie z.B. Bisphenol-B (2,2'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-butan), Bisphenol-F (2,2'-Methylendiphenol) oder 4,4'-Dihydroxydiphenyl, sowie Umsetzungsprodukte von 2 Mol HEMA oder 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat mit, insbesondere 1 Mol, bekannter Diisocyanate, wie z.B. Hexamethylendiisocyanat, m-Xylylendiisocyanat oder Toluylendiisocyanat, als Vernetzermonomere bevorzugt.

[0032] Als Verdünnungsmonomere werden Monomere mit einer Viskosität von < 1 Pas, vorzugsweise < 100 mPas bezeichnet, die sich zur Verdünnung der im allgemeinen hochviskosen Vernetzermonomere eignen und so die Herstellung von Kompositen mit einem hohen Füllstoffgehalt erlauben. Die Viskositätangaben beziehen sich auf eine Temperatur von 23 °C. Die Bestimmung der Viskosität erfolgt mittels eines Platten- oder Rotationsviskosimeters gemäß DIN 53018.

[0033] Die Verdünnungsmonomere enthalten ebenfalls mindestens zwei, vorzugsweise zwei bis drei polymerisationsfähige Gruppen und mindestens eine, vorzugsweise 1 bis 2 OH- und/oder Urethangruppen, vorzugsweise OH-Gruppen.

[0034] Ein besonders bevorzugtes Verdünnungsmonomer ist Glycerindimethacrylat (GDMA). Andere bevorzugte Verdünnungsmonomere lassen sich durch Umsetzung von niedrigviskosen Di- oder Triepoxiden, wie beispielsweise Ethylenglycoldiglycidylether, Glycerintraglycidylether oder Trimethylolpropantraglycidylether mit (Meth)-acrylsäure herstellen. Weiter bevorzugt sind darüber hinaus die Umsetzungsprodukte von 2 oder 3 Mol Methacrylsäure mit Glycerintraglycidylether oder Trimethylolpropantraglycidylether. Unter "niedrigviskos" werden Substanzen mit einer Viskosität von < 200 mPas, vorzugsweise < 100 mPas verstanden (23 °C).

[0035] Bevorzugte polymerisationsfähige Gruppen sind sowohl bei den Vernetzungs- als auch bei den Verdünnungsmonomeren Methacryl- und/oder Acrylgruppen, insbesondere Methacrylgruppen.

[0036] Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, daß bei Verwendung einer Mischung von Vernetzermonomer (i) und Verdünnungsmonomer (ii) Komposite erhalten werden, die nicht nur einen hohen Grad an Ionenfreisetzung zeigen, sondern zudem ihre mechanischen Eigenschaften auch nach längerem Kontakt mit Wasser, wie z.B. Lagerung in Wasser, nicht wesentlich verschlechtern. Darüber hinaus sind entsprechende Kompositpasten auch unter feuchter Atmosphäre sehr lagerstabil. Das ungehärtete Kompositmaterial kann bis zu 1,0 Gew.-% Wasser enthalten, ohne daß seine Lagerbeständigkeit oder die mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Materials beeinträchtigt würden. Dies erleichtert sowohl die Herstellung als auch die Verarbeitung durch den Zahnarzt oder Zahntechniker ganz erheblich.

[0037] Es ist weiter bevorzugt, daß das Kompositmaterial mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-% hydroxylgruppenhaltige Monomere, d.h. Monomere mit mindestens einer Hydroxylgruppe pro Monomer-molekül enthält. Es hat sich ebenfalls als vorteilhaft erwiesen, wenn das erfindungsgemäße Material maximal 2 Gew.-% an monofunktionellen Monomeren, d.h. Monomeren mit nur einer ungesättigten, polymerisationsfähigen Gruppe, wie beispielsweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, aufweist.

[0038] Das erfindungsgemäße Kompositmaterial enthält zudem üblicherweise einen Polymerisationskatalysator (c).

Das Kompositmaterial kann je nach Art des verwendeten Katalysators heiß, kalt oder durch Photopolymerisation aus-härtbar sein. Kombinationen daraus sind jedoch auch möglich (Dualhärtung).

[0039] Als Katalysatoren für die Heißpolymerisation können die bekannten Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Dilau-roylperoxid, tert.-Butylperoctoat oder tert.-Butylperbenzoat eingesetzt werden, aber auch  $\alpha,\alpha'$ -Azo-bis-(isobutyroethy-lester), Benzpinakol und 2,2'-Dimethylbenzpinakol sind geeignet.

[0040] Als Katalysatoren für die bevorzugte Photopolymerisation können z.B. Benzophenon und seine Derivate, Acylphosphinoxide sowie Benzoin und seine Derivate verwendet werden. Beispiele für bevorzugte Photoinitiatoren sind die  $\alpha$ -Diketone wie 9,10-Phenanthrenchinon, Diacetyl, Fural, Anisil, 4,4'-Dichlobenzil und 4,4'-Dialkoxybenzil. Cam-pherchinon wird besonders bevorzugt verwendet. Die Verwendung der Photoinitiatoren zusammen mit einem Reduk-tionsmittel wird bevorzugt. Beispiele für Reduktionsmittel sind Amine wie Cyanethylmethylanilin, Dimethylaminoethyl-methacrylat, Triethylamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylanilin, N-Methyldiphenylamin und N,N-dimethyl-sym.-xylidin, N,N-Dimethyl-p-toluidin und p-Dimethylaminobenzoesäureethylester. Als Katalystorgemische können die Photoinitia-toren und Reduktionsmittel zusammen mit Katalysatoren für die Heißpolymerisation (bevorzugt mit Peroxiden) einge-setzt werden.

[0041] Als Katalysatoren für die Kaltpolymerisation werden Radikale liefernde Systeme, z.B. Benzoyl- bzw. Lauroyl-peroxid zusammen mit Aminen wie N,N-Dimethyl-sym.-xylidin, N,N-Di-2-hydroxyethyl-p-toluidin oder N,N-Dimethyl-p-toluidin verwendet.

[0042] Die in dem Kompositmaterial eingesetzten Mengen an polymerisierbaren Monomeren (a), transparentem Glas (b) und Polymerisationskatalysator zusammen mit ggf. eingesetztem Aktivator (c) sind insbesondere wie folgt:

(a) 15 bis 70 Gew.%, bevorzugt 20 bis 45 Gew.% polymerisierbare Monomere,

(b) 20 bis 85 Gew.%, bevorzugt 40 bis 60 Gew.% transparentes Glas,

(c) 0,01 bis 5,0 Gew.%, bevorzugt 0,1 bis 2,0 Gew.%, Polymerisationskatalysator und ggf. vorhandener Aktivator.

[0043] Die Angaben in Gew.% sind auf das Kompositmaterial bezogen.

[0044] Das erfindungsgemäße Kompositmaterial wird vorzugsweise als Dentalmaterial eingesetzt. Hierfür spielen seine besonderen Eigenschaften eine Rolle, wobei gerade die hohe Transluzenz sowie die hohe Abgabe von Calcium- und Fluorionen bei Kontakt mit wäßrigen Medium, insbesondere in der Mundhöhle, hervorzuheben ist. Infolge der hohen Transluzenz ist das Kompositmaterial besonders gut für Restaurationsmaterialien geeignet, die nach Härtung dem natürlichen Zahnmaterial ähneln sollen. Überdies erlaubt die hohe Transluzenz die Bereitstellung von ausschließlich lichthärtenden Materialien mit einer sehr hohen Durchhärtungstiefe, so daß sie selbst als Füllungsma-terial für tiefe Kavitäten eingesetzt werden können. Die hohe Ionenabgabe führt schließlich zu einer Inhibierung von Sekundärkaries.

[0045] Weiter ist zu betonen, daß das gehärtete erfindungsgemäße Kompositmaterial überraschenderweise selbst bei längerem Kontakt mit Wasser eine nur unwesentliche Veränderung von mechanischen Eigenschaften, wie Festig-keit und E-Modul, erfährt.

[0046] Bei Einsatz des Kompositmaterials als Dentalmaterial wird es auf den zu behandelnden Bereich eines natür-lichen oder künstlichen Zahnes aufgebracht, ggf. geformt und anschließend durch Polymerisation gehärtet. Ganz be-sonders bevorzugt wird das Kompositmaterial als restauratives Material, wie Füllungsmaterial für Kavitäten, eingesetzt.

[0047] Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

### Beispiele

45

#### Beispiele 1 bis 16

[0048] Es wurden insgesamt 16 transparente Gläser mit hoher Calcium- und Fluorionenabgabe hergestellt, die in dem erfindungsgemäßen Kompositmaterial eingesetzt werden konnten. Zur Herstellung der Gläser wurden entspre-chende Oxide, Carbonate und Fluoride homogen zu einem Gemenge gemischt. Dieses Gemenge wurde in einem Platin-Rhodiumtiegel bei einer Temperatur von 1100 bis 1450 °C während einer Homogenisierungszeit von 30 Minuten bis 3 Stunden zu einer Glaschmelze geschmolzen. Dann wurde die Glasschmelze durch Eingießen in Wasser abge-schreckt. Die erhaltene transparente Glasfritte wurde getrocknet und auf die gewünschte Teilchengröße gemahlen.

[0049] In der nachstehenden Tabelle I ist die jeweilige chemische Zusammensetzung der einzelnen Gläser ange geben, wobei die Mengen der einzelnen Komponenten in der Weise durch Analyse des Glases bestimmt wurden, wie es weiter oben beschrieben wurde. W iter sind der Brechungsindex, die Schmelztemperatur sowie das Aussehen des Glases angeführt.

[0050] In allen Fällen wurden transparente Gläser mit einem Brechungsindex von < 1,60 erhalten.

[0051] Die Beispiele zeigen, daß durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung Gläser mit unterschiedlichen Brechungsindices hergestellt werden können. Dadurch kann der Brechungsindex des Glases an den der organischen Matrix des Kompositmaterials angepaßt werden. Auf diese Weise kann durch Kombination der Gläser mit entsprechenden polymerisierbaren Monomeren oder Gemischen davon ein Kompositmaterial hergestellt werden, welches zu einem transluzenten Material aushärtet, das die hohen optischen Anforderungen an ästhetisch ansprechende restaurative Dentalmaterialien erfüllt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle I (Mengenangaben in Gew.%)

Beispiel	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SrO	ZnO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	F	$\Sigma_1$	F-äquivalenter Sauerstoff	$\Sigma_2$	n <sub>D</sub>	Schmelztemperatur und Aussehen des Glases	
1	55,8	32,1								9,5	104	-4,0	100	1,5580	1400°C; transparent, opaleszent	
2	30,2	47,3	4,7				3,8			8,5	9,5	104	-4,0	100	1,5736	1200°C; transparent
3	48,7	38,2								3,9	7,3	103,1	-3,1	100	1,5604	1250°C; transparent
4	52,6	33,5	3,8							7,6	103,2	-3,2	100	1,5427	1250°C; transparent	

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Bei- spiel	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SrO	ZnO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	F	$\Sigma_1$	F-äqui- valenter Sauer- stoff	$\Sigma_2$	n <sub>D</sub>	Schmelz- tempera- tur und Aussehen des Gla- ses						
5	48.6	42.9								4.2			7.6	103.3	-3.3	100	1,5582	1250°C; transpa- rent			
6	41.5	38.7	10.9							4.6			7.5	103.2	-3.2	100	1,5750	1200°C; transpa- rent			
7	47.4	39.8											7.6	103.2	-3.2	100	1,5450	1250°C; transpa- rent			
8	42.3	43.2											14.0	106.0	-6.0	100	1,5533	1200°C, transpa- rent			
9	49.6	39.4											4.7	1.9	7.6	103.2	-3.2	100	1,5685	1450°C; trans- parent	
10	50.2	26.0											11.5	8.3					100	1,5380	1300°C; transpa- rent

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Bei- spiel	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SrO	ZnO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	F	$\Sigma_1$	F-Equi- valenter Sauer- stoff	$\Sigma_2$	n <sub>D</sub>	Schmelz- tempera- tur und Aussehen des Gla- ses			
11	51.3	40.9				4.9				4.9	102.0	-2.0	100	1.5707	1350°C; transpa- rent			
12	46.5	37.5				6.7	5.2			7.2	103.1	-3.1	100	1.5580	1280°C; transpa- rent			
13	51.8	40.1								4.0	101.8	-1.8	100	1.5755	1400°C, transpa- rent			
14	24,0	42.6	14.0							14.0	9.5	104.0	-4.0	100	1.5830	1200°C; transpa- rent		
15	48.2	38.3								5.0	4.2		7.5	103.2	-3.2	100	1.5516	1250°C; transpa- rent
16	24,0	56.6										14.0	9.5	104.0	-4.0	100	1.5922	1250°C; transpa- rent

$\Sigma_1$  = Gesamtmenge aller Oxide inklusive Fluor

$\Sigma_2$  = Gesamtmenge aller Oxide inklusive Fluor und abzüglich des fluoräquivalenten Sauerstoffs

**Bispiel 17**

[0052] Für die Herstellung von erfindungsgemäßen Kompositmaterialien wurden Monomermischungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt.

5

Monomer	Mischung (in G w.%)	
	A	B
Bis-GMA <sup>1)</sup>	39,0	42,0
UDMA <sup>2)</sup>	30,0	37,1
GDMA <sup>3)</sup>	30,0	-
TEGDMA <sup>4)</sup>	-	20,1
Katalysator	1,0	0,8

1) 2,2-bis-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)-phenylpropan

2) Urethanmethacrylat erhältlich durch Reaktion von 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat und 1 Mol 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat

3) Glycerindimethacrylat

4) Triethylenglycoldimethacrylat

20

[0053] Mit den beiden hergestellten Monomermischungen A und B wurden entsprechende Kompositpasten A und B durch inniges Vermengen mit erfindungsgemäß eingesetztem transparenten Glas sowie weiteren Füllstoffen hergestellt. Die Kompositpasten hatten die aus der folgenden Tabelle ersichtliche Zusammensetzung.

25

Komponente	Komposit (in Gew.%)	
	A	B
Monomermischung	22,0	22,1
Transparentes Glas <sup>1)</sup>	48,0	52,2
SP-2034, sil. <sup>2)</sup>	11,0	-
YbF <sub>3</sub>	12,0	10,0
Aerosil-OX-50 sil. <sup>3)</sup>	4,0	3,8
HDK-2000 <sup>4)</sup>	3,0	2,4
Ba-Glas sil. (GM 27884) <sup>5)</sup>	-	9,5

1) Glas gemäß Beispiel 7 aus Tabelle I, welches in üblicher Weise silanisiert wurde.

2) Silanisiertes Fluor-Calcium-Aluminium-Silikatglas.

3) Silanierte pyrogene Kieselsäure (Degussa, Hanau)

4) Hochdisperse Fällungskieselsäure (Wacker, Burghausen)

5) Silanisiertes Barium-Aluminium-Silikatglas (Schott, Landshut)

30

35

40

45

[0054] Aus den beiden Kompositpasten wurden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften und der Fluoridfreisetzung Prüfkörper hergestellt, die zweimal 3 Minuten lang mit dem Licht einer üblichen Dentalpolymerisationslampe, nämlich Spectramat der Ivoclar AG, Liechtenstein, ausgehärtet wurden.

**KOMPOSIT A:**

50

**[0055] Mechanische Eigenschaften:**

a) Biegefestigkeit	24 h H <sub>2</sub> O-Lagerung	122 MPa
b) Biege-E-Modul	6 d H <sub>2</sub> O-Lagerung+24 h Kochen	117 MPa
	24 h H <sub>2</sub> O-Lagerung	11,4 GPa
	6 d H <sub>2</sub> O-Lagerung+24 h Kochen	11,3 GPa

55

[0056] Die Biegefestigkeit und das Biege-E-Modul wurden gemäß 150-Norm 4049 (1988) bestimmt.

Freisetzung von F-Ionen (kumulativ):

[0057] Nach 28 Tagen (Lactat-Puffer, 37 °C): 218 µg/cm<sup>2</sup>

5 [0058] Zur Ermittlung des Fluoridfreisetzungsvolumens wurden ausgehärtete Prüfkörper (Durchmesser = 20 mm, Höhe = 1,5 mm) in 30 ml Lactat-Pufferlösung bei 37°C im Schüttler gelagert, und nach bestimmten Zeitabständen wurde die freigesetzte Fluoridmenge mit einer Fluorelektrode gemessen.

10 [0059] Im Vergleich dazu zeigt das Komposit B unter gleichen Bedingungen eine Fluoridfreisetzung von 124 µg/cm<sup>2</sup>. Diese etwas verringerte, aber nach wie vor hohe Fluorid-Abgabe röhrt daher, daß bei Komposit B anstelle des besonders bevorzugten hydrophilen Glycerindimethacrylats als Verdünnungsmonomer das hydrophobe Triethylenglycoldimethacrylat eingesetzt wurde.

15 [0060] Weiter wurden zum Vergleich die Fluorionen-Abgabe von einem handelsüblichen Kompomer, nämlich Compoglass® von Ivoclar AG, Liechtenstein, und einem handelsüblichen Glasionomerzement, nämlich Vivaglass Fil von Ivoclar AG, Liechtenstein, bestimmt. Diese betrugen ca. 22 µg/cm<sup>2</sup> für Compoglass und ca. 240 µg/cm<sup>2</sup> für Vivaglass Fil.

20 [0061] Dieser Vergleich belegt, daß das erfindungsgemäße Kompositmaterial auch herkömmlichen Kompomeren in der Fluorionen-Abgabe überlegen ist und ähnliche Werte wie die in dieser Hinsicht besonders leistungsfähigen Glasionomerzemente erreicht.

20 **Patentansprüche**

1. Polymerisierbares Kompositmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß es

25 (a) mindestens ein polymerisierbares Monomer und

(b) mindestens ein transparentes Glas mit hoher Calcium- und Fluorionenabgabe aufweist, welches die folgenden Komponenten enthält:

Komponente	Gew.-%
SiO <sub>2</sub>	24,0 bis 56,0
CaO	26,0 bis 57,0
F	4,0 bis 14,0

35

2. Kompositmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas zusätzlich mindestens eine der folgenden Komponenten enthält

Komponente	Gew.-%
Na <sub>2</sub> O	1,0 bis 9,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0 bis 14,0
MgO	1,0 bis 14,0
SrO	1,0 bis 12,0
ZnO	1,0 bis 7,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 bis 5,0
ZrO <sub>2</sub>	0,5 bis 4,0

50

3. Kompositmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten des Glases unabhängig voneinander in den folgenden Mengen vorhanden sind

Komponente	Gew.-%
SiO <sub>2</sub>	30,0 bis 54,0, insbesondere 36,0 bis 54,0

(fortgesetzt)

Komponente	Gew.-%
CaO	32,0 bis 50,0
F	5,0 bis 12,0
Na <sub>2</sub> O	1,0 bis 8,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0 bis 12,0
MgO	1,0 bis 10,0
SrO	1,0 bis 10,0
ZnO	1,0 bis 5,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 bis 4,0
ZrO <sub>2</sub>	0,5 bis 4,0.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

4. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten des Glases unabhängig voneinander in den folgenden Mengen vorhanden sind

Komponente	Gew.-%
SiO <sub>2</sub>	45,0 bis 54,0
CaO	35,0 bis 50,0
F	6,0 bis 12,0
Na <sub>2</sub> O	4,0 bis 7,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0 bis 12,0
MgO	1,0 bis 10,0
SrO	1,0 bis 10,0
ZnO	1,0 bis 5,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 bis 4,0
ZrO <sub>2</sub>	0,5 bis 4,0.

5. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas einen Brechungsindex von weniger als 1,60 und insbesondere weniger als 1,56 hat.

6. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Mischung von

(i) mindestens einem nicht-aciden, nicht-ionischen, hydrophilen Vernetzermonomer und

(ii) mindestens einem nicht-aciden, nichtionischen, hydrophilen Verdünnungsmonomer mit einer Viskosität von weniger als 1 Pas

enthält.

7. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens 5 Gew.-% hydroxylgruppenhaltige Monomere enthält.

8. Kompositmaterial nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß es als Vernetzermonomer 2,2-Bis-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)-phenylpropan) (Bis-GMA), 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diaza-hexadecan-1,16-diyl-dimethacrylat (UDMA), ein Umsetzungsprodukt von Glycidymethacrylat mit einem Bisphenol und/oder ein Umsetzungsprodukt von 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) oder 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat mit 1 Mol Diisocyanat enthält.

9. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es als Verdünnungsmonomer Glycerindimethacrylat (GDMA), ein Umsetzungprodukt von niedrigviskosen Di- und Triepoxiden mit (Meth)acrylsäure und/oder ein Umsetzungsprodukt von 2 oder 3 Mol Methacrylsäure mit Glycerintriglycidylether oder Trimethylolpropantriglycidether enthält.

10. Transparentes Glas mit hoher Calcium- und Fluorionenabgabe zur Verwendung als Füllstoff in Dentalmaterialien,  
dadurch g k nnz ichn t, daß es die folgenden Komponenten enthält

Komponente	Gew.-%
SiO <sub>2</sub>	24,0 bis 56,0
CaO	26,0 bis 57,0
F	4,0 bis 14,0.

5

10

11. Verwendung des Kompositmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Dentalmaterial.

15

20

25

30

35

40

45

50

55